UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 955

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SALIX SAFSAF

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

Par

ABD EL KADER SOUROUR MAKLAD

Pharmacien

JURY

C. LAPP, Doyen Délégué, Président

Madame LALLEMAND
M. le Dr FEBVRE } *Juges*

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIES PAUL VALLIER

1940

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 955

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SALIX SAFSAF

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

Par

ABD EL KADER SOUROUR MAKLAD

Pharmacien

JURY

C. LAPP, Doyen Délégué, Président

Madame LALLEMAND
M. le Dr FEBVRE } *Juges*

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIES PAUL VALLIER
—
1940

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✿, C. ❁.
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✿.
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ⚗, ⚙, ✿.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ✿, C. ❁.	Bactériologie.
	LAVIALLE, ✻, I. ✿, ❁	Botanique.
	VOLMAR, I ✿	Chimie organique.
	GUILLAUME, ✻, ⚗, I. ✿, ❁.	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✿	Chimie analytique.
	CORDIER, ✿	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✿, ❁	Matière médicale.

MAITRE DE CONFERENCE

M.	DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

COURS COMPLEMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie.
	LAPP	Physique.
	EISEMANN	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ⚗, I. ✿	Chimie pharmaceutique.
	Mᵉ LALLEMAND, ✿	Chimie et Physique.
	MEYER ✿	Bactériologie et Parasitologie.
	JÆGER	Histoire naturelle.

UNIVERSITE DE CLERMONT

ÉCOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

PROFESSEURS DE PHARMACIE

Directeur :

M. J. CASTAIGNE, C. ✻, I. ✿ .... Membre associé national de l'Académie de Médecine.

Professeurs :

MM. L. BERT, I. ✿ ..... Chimie biologique.
M^me^ L. BLANQUET, ✻, I. ✿ ..... Physique.
MM. P. FEBVRE, ✿ ..... Pharmacie galénique.
J.-B. FOURNIER, I. ✿ ..... Matière médicale.
M. D. GAUTHIER, I. ✿ ..... Chimie.
M. LEVADOUX, O. ✻, I. ✿ ... Hydrologie.
P. MORNAC, I. ✿ ..... Bactériologie et Hygiène.
R. VAURS ✿ ..... Histoire naturelle. Parasitologie.

PROFESSEUR SUPPLEANT

M. G. DASTUGUE ..... Physiologie.

SECRETAIRE

M. G. CUVIER, I. ✿.

A mon Maitre et Président de Thèse

MONSIEUR LE PROFESSEUR Ch. LAPP

DOYEN DÉLÉGUE DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE ET DE TOXICOLOGIE
DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Hommage de ma vive et sincère reconnaissance.

A mes Juges :

MADAME S. LALLEMAND

CHARGÉE DE COURS DE CRYPTOGAMIE ET CHEF DE TRAVAUX
AGRÉGÉ ÈS-SCIENCES NATURELLES

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P. FEBVRE

PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE, DOCTEUR EN MÉDECINE
A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE CLERMONT-FERRAND

Sentiments de respectueuse sympathie.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

dont le souvenir me restera toujours fidèle
et dont la vie me sera un exemple.

A MA MERE

En témoignage de ma fidèle affection.

A MON ONCLE ABD EL AZIZ BEY MAKLAD

En témoignage de ma sincère reconnaissance,
je dédie ce travail.

A MES FRÈRES

A MES SŒURS

Avec l'expression de ma grande
affection.

A MONSIEUR MAHMOUD EL MALATAWY

GÉRANT DES PHARMACIES EL MALATAWY (AU CAIRE ET MAGAGAH)

Hommage de profonde gratitude.

A MON AMI LE DOCTEUR E. FAHMY

En témoignage de ma vive reconnaissance.

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS ET FIDELES

A MONSIEUR LE PROFESSEUR SARTORY

DOYEN DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
PROFESSEUR DE BACTÉRIOLOGIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE STRASBOURG
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

PHARMACIEN LIEUTENANT-COLONEL, SERVICE DE SANTÉ MILITAIRE

A MES MAITRES
DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE
DE STRASBOURG

TOUS MOBILISÉS AUX ARMÉES

En témoignage de notre respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CASTAIGNE

PROFESSEUR AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
MÉDECIN DES HOPITAUX DE PARIS
PROFESSEUR DE CLINIQUE MÉDICALE
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE DE CLERMONT-FERRAND
MEMBRE ASSOCIÉ NATIONAL DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MES MAITRES

DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

DE CLERMONT-FERRAND

Hommage de profonde gratitude.

INTRODUCTION

Plusieurs écrivains de l'Antiquité ont longuement fait allusion au Saule car c'était un arbre sacré à l'époque pharaonique. Un grand nombre de poètes arabes ont composé des poésies en son honneur. D'autre part, il a également été question de ses vertus curatives et de ses emplois en médecine. C'est ainsi qu'ALGAFAQUI s'exprimait : « Le Khalaf possède des variétés nombreuses parmi lesquelles on trouve le Saule » et AL AUTAQUI rappelle que l'écorce de saule est efficace en cas d'obstruction du foie. Quand l'estomac s'allonge sous l'effet de la chaleur, l'écorce de saule le stimule. De plus, il est utilisé contre la fièvre paludéenne.

Les salix comprennent des arbres assez élevés, des arbrisseaux et des sous-arbrisseaux (*salix repens*). Les rameaux sont de deux sortes : à l'aisselle des feuilles qui naissent sur les rameaux longs, il y a des rameaux courts, portant des feuilles ou des écailles et terminées par une inflorescence. Si ces rameaux courts n'ont que des écailles, les fleurs se montrent avant les feuilles (*saules dits précoces*) : Salix viminalis, Salix incana, Salix purpurea. S'ils sont pourvus de feuilles, les fleurs apparaissent en même temps qu'elles ou un peu plus tard (saules contemporains ou tardifs Salix babylonica, Salix alba, Salix fragilis, Salix pentandra).

Les bourgeons végétatifs ont des écailles luisantes couvertes d'un enduit résineux ou de longs poils ; les écailles des bourgeons floraux portent en outre sur leur face interne un duvet abondant, les feuilles toujours caduques et stipulées, sont alternées, simples, entières ou dentées, leur pétiole est aplati au sommet.

Les différentes variétés de saules ne renferment pas toutes de la

SALICINE. Certaines en sont dépourvues comme le montre le tableau suivant :

Saules renfermant de la SALICINE dans l'écorce	Saules dépourvus de SALICINE
S. Hélix L	S. Vitellina
S. Purpurea L	S. Caprea L
S. Alba L	S. Viminalis L
S. Incana	S. Triandra
S. Fragilis L	S. Arbuscula
S. Pentandra	
S. Cassia	
S. Discolora	

Toute cette famille est très homogène. Il est difficile de caractériser les espèces de plaine dont les châtons apparaîssent de très bonne heure, le contraire des espèces de montagne qu'il est aisé de caractériser car elles portent en même temps les feuilles et les châtons. Pour cela nous vous donnons quelques exemples de saules courants avec leurs caractères distinctifs.

S. Alba (Saule blanc) : Arbre, rameaux grisâtres. Feuilles lanciolées, denticulées, soyeuses, blanchâtres sur les deux faces ou seulement en dessous. — Europe.

Salix Babylonica (Saule pleureur) : Arbre 5 à 10 mètres. Rameaux pendants, pubescents comme les feuilles dans le jeune âge, puis glabres. Feuilles lanciolées, glabres à l'état adulte, plus pâles en dessous. Châtons contemporains, presque toujours femelles. — Asie tempérée.

Salix Purpurea : Feuilles toutes opposées.

Salix Daphnoïdes : Teinte jaune d'ordre parenchyme vertical.

Salix Pentandra : Feuilles vernissées à la face supérieure.

Salix Glanca L : Se présente sous la forme d'un buisson étalé dont les branches mâles couvertes de châtons portent des feuilles extrêmement velues.

En ce qui concerne le choix de l'échantillon, c'est une question très importante. Il faut choisir des espèces typiques et pures et étudier la composition chimique de la plante à l'état de repos, pendant l'hiver et à divers stades de la végétation. En général, on a avantage, si on désire extraire les hétérosides, à effectuer les prélèvements en fin de végétation. Les tiges et le tronc sont en général très riches en hétérosides qui s'accumulent au cours de la végétation. Ceci, d'ailleurs, n'a rien d'absolu car

on a trouvé que la salicine (voir *Goris*, p. 361) dans le Salix Alba L et Salix Hélix L change de teneur aux différentes époques de la végétation et aux diverses heures de la journée et on a admis que la salicine est employée, lors du développement des bourgeons. On a établi également qu'elle sert au développement des organes de reproduction de la plante.

Nous tenons à préciser que nous avons suivi ces conseils et que notre échantillon a été prélevé au début de décembre 1939, sur le *Salix Safsaf* qui ne pousse qu'en Egypte. C'est une variété originale. (Balady.)

Avant d'entrer dans les détails de notre travail, c'est avec un immense plaisir que nous assurons Monsieur le Professeur Lapp, Doyen Délégué de la Faculté Pharmaceutique de Strasbourg, pour son accueil cordial dans son laboratoire et pour les conseils compétents qu'il n'a cessé de nous prodiguer, malgré son temps tellement limité. Des sentiments de profonde reconnaissance vont également à Madame Lallemand et à Monsieur le Professeur Febvre pour l'honneur qu'ils nous ont fait en consentant de prendre part à notre Jury.

Nous adressons des remerciements tout particuliers à Madame Darraud, pour ses conseils au cours de notre travail et à Monsieur le Docteur Chassaigne, Médecin à Lezoux, qui nous a transmis les documents historiques avec une remarquable bienveillance et pour l'accueil qui nous a été fait pour nous montrer les nombreuses variétées de saule français poussant dans son jardin botanique.

Enfin, disons combien nous restons attachés à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, où nous avons reçu un enseignement de grande valeur, fait par des maîtres éminents au milieu de camarades dont l'esprit n'a cessé de se montrer excellent, et à l'Ecole de plein exercice de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand dans laquelle nous avons été si cordialement recueillis pour terminer nos études.

Notre travail comporte trois parties :

I. — Distribution géographique et historique ;

II. — Etude botanique ;

III. — Etude chimique.

PREMIERE PARTIE

DISTRIBUTION GÉOGRAPHIQUE ET HISTORIQUE

Salix Safsaf s'étend de la Syrie, de l'Egypte où il est particulièrement abondant dans la vallée du Nil et de l'Abyssinie jusque vers le sud de l'Afrique au Zambèze et à l'Angola par la voie des Grands Lacs et le long du Congo. Très variable, le type qui correspond à la variété Nilotica est à peu près le seul représenté dans la vallée du Nil, tandis qu'en Abyssinie et dans l'Afrique du Sud, *Salix Safsaf* correspond à la variété Lyalhijoda (var. Abyssinica). En Afrique, principalement dans les régions méridionales jusqu'au Cap et à Madagascar, *Salix Safsaf* a produit par des mutations relativement récentes, d'assez nombreuses espèces qui en sont nettement dérivées. *Salix Safsaf* est très anciennement connu dans la vallée du Nil, son nom antique est Thari, en copte Tore ou Thori. Les feuilles, pliées en deux, cousues ensembles et ornées de pétales de fleurs, servaient à faire des guirlandes dont on décorait les momies. Les cadavres d'Ahmès I, d'Amenophès I à la XXIII[e] dynastie, celui de la princesse Nesi-Khousou à la XXII[e] portaient de ces guirlandes. Ce saule était l'arbre sacré de la ville de Teutyris ; l'une des cérémonies religieuses qu'accomplissait le roi dans cette localité consistait à dresser un saule devant l'image d'Hatkör. Faut-il conclure de ces rites que *Salix Safsaf* actuellement si répandu sur les bords du Nil, était un arbre sacré et cultivé et qu'il aurait pu être transporté de l'Inde par exemple où existent plusieurs salix très voisins comme *Salix Tetrasperma* ainsi que l'admet ANDERSON ? Cela est peu probable car la grande extension du groupe *Salix Safsaf* et ses nombreux dérivés en Afrique et jusque dans le Sud, indique que cet arbre est bien d'origine africaine ; la culture depuis l'époque pharaonique n'a fait que le répandre et le conserver en Egypte ; c'est même un type archaïque extrêmement ancien qui a laissé des traces sous la forme d'empreintes fossiles dans les terrains tertiaires de l'Europe d'où il a été refoulé en Afrique à la période glaciaire (1).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE BOTANIQUE

MORPHOLOGIE. — *Salix Safsaf* (F. Salicacées) est un arbre assez élancé, ayant le port de *Salix Alba* ou plutôt celui de *Salix Babylonica.*

Rameaux : Couleur testacée verdâtre ou châtain, parfois roussâtre, très glabres, les jeunes flexibles, un peu pendants.

Bourgeons : Petits, minuscules, roussâtres.

Feuilles : D'abord entières, ensuite serrulées, les adultes plus ou moins elliptiques, souvent élargies vers la base et longuement atténuées, cuspidées, assez rigides, d'un vert gai en dessus, plus pâle mais non glaudescentes en dessous, de 8 à 12 centimètres, 5 de long sur 1 cm. 5 de large. Stipules semi-cordées, aiguës, généralement serrulées, caduques.

Châtons : Etroitement cylindriques, densiflores, légèrement obtenus, dressés, étalés. Pédoncule feuillé, ordinairement assez allongé.

a) Châtons mâles : de 3 centimètres environ, presque dressés, assez fréquemment recourbés ; étamines 8 à filet velu à la base ; anthères petites dorées.

b) Châtons fmelles : pédonculés, 1 à 2 centimètres environ, ordinairement feuillés. Nectaire en forme de coupe entourant le pédicelle de l'ovaire et plus court que lui (1/3 à 1/4).

Fruits : Capsule globuleuse verdâtre, très glabre, ne donnent pas de graines.

Fleurs : Style court, verdâtre. Stigmate jaunâtre simple et court.

ETUDE MICROCHIMIQUE DU CONTENU CELLULAIRE

1° Les coupes traitées par la méthode de la double coloration nous ont montré de grosses mâcles d'oxalate de calcium dans presque tous les tissus.

2° L'hématoxyline ne nous a pas montré d'éléments à gomme ou à mucilages.

3° Rien non plus avec le réactif de BOUCHARDAT, donc pas d'alcaloïdes localisés.

4° L'eau iodée a décelé de très nombreux grains d'amidon dans tous les parenchymes.

5° Avec le perchlorure de fer nous avons mis en évidence la présence de tanin.

6° Comme l'indique GORIS ([35]), nous avons traité les coupes par l'acide sulfurique concentré. Il s'est produit une coloration rouge brunâtre fugace dans les cellules du tissu collenchymateux et dans le parenchyme, indiquant la présence de Salicine, ainsi que dans les rayons médullaires comme le représente le dessin.

localisation de la Salicine

Coupe transversale de l'écorce de Salix Safsaf

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER

L'étude chimique comporte tout d'abord la recherche du ou des principes actifs, alcaloïdes et glucosides, que la drogue desséchée peut renfermer et leurs caractéristiques, puis l'analyse qualitative et quantitative des glucides, des acides organiques, des protides et des matières minérales.

Quelques essais préliminaires précèdent ces recherches.

Afin de nous faire une idée de l'existence de certains composés organiques que l'écorce de *Safsaf* desséchée est susceptible de renfermer, nous l'avons fait broyer au moulin et tamiser au tamis 100, avant d'effectuer les essais que nous pouvons diviser en trois groupes :

1° Essais chimiques qualitatifs.

2° Essais quantitatifs.

3° Essais de quelques ferments.

ESSAIS CHIMIQUES QUALITATIFS

Nous avons fait macérer 10 gr. d'écorce desséchée pulvérisée dans 100 cm^3 d'eau distillée, à l'étuve à 37°, pendant 5 heures ; après filtration au filtre de Buchner, nous avons obtenu un liquide brun foncé.

Voici quelques réactions de cette solution :

1° Franchement acide au tournesol.

2° Mousse abondante par agitation.

3° Précipité brun abondant par l'acétate neutre de plomb.

4° Abondant précipité gris avec le perchlorure de fer.

5° Réduction énergique de la L. P. après chauffage.

6° Rien avec l'acide picrique.

7° Précipité avec le réactif de MILLON.

8° La réaction du BIURET est positive.

9° Avec l'acide acétique, un louche à chaud.

RÉSUMÉ

Le résultat des essais nous indique la présence des corps suivants :

1° Acides ou sels d'acide (R. 1).

2° Acides divers (R. 3).

3° Corps réducteurs (R. 5).

4° Matières albuminoïdes (R., 2, 3, 4, 7, 8, 9).

5° Acide tannique (R. 4).

ESSAIS QUANTITATIFS

1° *Dosage du résidu extractif de la solution aqueuse.* — Dans la capsule tarée, nous avons mis 5 cc. de liqueur aqueuse en faisant évaporer à sec, d'abord au B. M., puis à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant ; nous avons obtenu un extrait brun, poisseux, du poids de 0,095 gr. Soit 4,75 % de l'écorce desséchée.

2° *Dosage du résidu alcoolique après l'épuisement aqueux.* — Nous avons pris 5 gr. de poudre desséchée, provenant de l'épuisement de l'eau en traitant 50 cc. d'alcool à l'étuve à 37° pendant 24 heures, puis nous l'avons filtré au filtre de Buchner. 10 cc. de cette liqueur alcoolique, évaporée dans une petite capsule tarée, au bain-marie, enfin desséchée jusqu'à poids constant à l'étuve à 80° ont abandonné un résidu brun, résineux, d'un poids de 0,015, soit 1,5 % de la drogue à l'essai.

ESSAIS DE QUELQUES FERMENTS

1° *Oxydase.* — A quelques centicubes de l'extrait aqueux précédent obtenu par macération de 10 gr. de drogue dans 100 cm^3 d'eau distillée à l'étuve à 37°, nous avons ajouté quelques gouttes d'une solution aqueuse de gaïacol à 1 % pour produire la coloration rouge de la tartro-gaïacoquinone ; la réaction négative nous a indiqué l'absence d'oxydase.

2° *Peroxydase.* — A la même liqueur précédente, nous avons additionné quelques gouttes d'eau oxygénée. Il ne s'est produit aucune coloration ; d'où absence de peroxydase.

3° *Uréase.* — La diastase contenue dans certaines plantes peut agir sur l'urée en la décomposant en ammoniaque ([2]). Nous avons préparé deux

flacons contenant chacun 1 gr. de drogue pulvérisée et 5 cm^3 d'eau distillée, l'un a été chauffé à l'étuve à 100° pour détruire les ferments et servir comme témoin ; ensuite tous deux sont traités par quelques gouttes de toluène et un centicube de solution d'urée à 1 %, puis placé à l'étuve à 37°. Au bouchon de chaque flacon est fixée une bande de papier de tournesol rouge humide, qui, en présence d'ammoniaque, vire au bleu. Le papier de tournesol est resté tel qu'il était : nous avons constaté l'absence d'uréase.

4° *Lipase.* — Suivant la méthode employée par M. Lobstein pour la recherche de la lipase chez le bacille tuberculeux, nous avons préparé quatre flacons dans lesquels nous avons mis 2 gr. de poudre fermentaire et 10 cm^3 d'eau distillée ; deux de ces flacons ont été mis au B. M. bouillant, pendant 2 heures, pour détruire les ferments. Après refroidissement nous avons ajouté, à un des flacons chauffés et à un non chauffé, 3 cm^3 d'huile de ricin, les deux autres servant comme témoins. Le tout est placé à l'étuve à 37° pendant trois jours. Après ce temps nous avons ajouté dans chaque flacon 25 cm^3 d'alcool à 95° préalablement neutralisé, ce qui donne un liquide homogène, l'huile de ricin étant soluble dans l'alcool, et nous avons dosé l'acidité au moyen de NaOH N/10 en présence de phénolphtaleine. Nous avons obtenu le virage avec 6,55 cm^3 NaOH N/10 pour tous les quatre flacons : absence de lipase.

Nous pouvons donc conclure de ces recherches qu'il n'existe pas de ferments dans le *Safsaf*.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES ALCALOIDES

Méthode générale de STASS-OTTO. — Principe

Cette méthode, basée sur la solubilité dans l'eau et l'alcool des alcaloïdes en milieu acide (par formation de sel) et leur solubilité dans l'éther ou dans le chloroforme en milieu alcalin (par retour à l'état libre) consiste à extraire les alcaloïdes par l'alcool tartrique (formation de tartrates d'alcaloïdes) et à faire passer l'extrait de cet alcool en solution aqueuse (abandon de matières grasses), puis à traiter ce milieu aqueux acide par de l'éther et du chloroforme pour enlever si possible les glucosides ainsi que les différentes impuretés (trace de matières grasses, de résines, etc.). Le liquide ainsi obtenu, relativement purifié, est alors alcalinisé en présence de papier de tournesol et épuisé par de l'éther et du chloroforme qui vont dissoudre les alcaloïdes (c'est-à-dire à l'état de bases).

Technique. — Nous avons fait macérer 100 gr. de drogue broyée, pulvérisée et tamisée au tamis n° 9 (Codex) en contact avec 400 cm^3 d'alcool à 95°, contenant 1 % d'acide tartrique, à l'étuve à 37° pendant 24 heures. Après la filtration, la liqueur alcoolique acide et celle de la presse du résidu au filtre de Buchner, nous avons eu une liqueur rouge brun et nous l'avons portée à distillation au B. M. sous pression réduite jusqu'à consistance sirupeuse ; cette dernière est traitée une seconde fois par 400 cm^3 d'alcool tartrique. Le liquide est filtré et distillé de la même façon, d'où nous avons poussé jusqu'au résidu complètement éliminé de l'alcool afin d'obtenir un extrait en masse plus concentrée.

L'extrait obtenu, masse brune rougeâtre, est épuisée par l'eau tiède inférieure à 70° (1) que nous avons filtré à plusieurs reprises par filtre de Buchner. Puis la solution rougeâtre a été partagée en deux parties égales dans des ampoules à décantation : l'une a été épuisée successivement par

(1) En effet certains alcaloïdes sont altérables à des températures supérieures à 70° tels que : cocaïne, émétine, etc..., que l'on a signalés.

trois fois de 25 cm^3 d'éther, l'autre par autant de chloroforme (1). Les solutions restent telles qu'elles étaient, brunâtres.

Après ces épuisements, nous avons effectué l'alcalinisation des deux solutions par le $CO^3 Na^2$ en présence de tournesol, ainsi nous avons épuisé encore par trois reprises de 25 cm^3 d'éther dans l'une et d'autant de chloroforme dans l'autre. Les solutions ont été un peu rouges, puis elles reviennent à la même teinte.

Nous avons ainsi quatre solutions, deux chloroformiques, et deux éthérées ; nous les évaporons au B. M. jusqu'à moindre volume, puis nous les laissons évaporer spontanément à l'air libre dans des cristallisoirs.

Le *Safsaf* est privé d'alcaloïdes.

---

(1) L'éther et le chloroforme devaient être privés d'alcool au moyen de lavage par l'eau distillée.

CHAPITRE III

GLUCOSIDES

Méthode biochimique de BOURQUELOT

Principe. — Au point de vue de l'histoire et de l'étude, les recherches des glucosides ont été poursuivies parallèlement à celle des alcaloïdes, parce que le glucoside est un corps complexe formé par l'union de une ou plusieurs molécules de glucose en général ou d'autres sucres réducteurs (1) avec les divers composés organiques non sucrés (2). Ainsi dans les différents solvants leurs solubilités qui sont très variables ne permettent pas de servir à un mode général d'extraction. Cependant, depuis 1901 où parurent les travaux de Bourquelot et de ses élèves ([3]), la présence des glucosides peut être décelée par les produits de dédoublement dans les végétaux. La méthode biochimique est basée sur la scission de la molécule de glucoside par l'action de ferments spéciaux et puis le dosage des sucres réducteurs fournis. L'émulsion contient fréquemment de l'invertine. Bourquelot a recommandé de traiter au préalable l'extrait végétal par l'invertine qui dédouble spécifiquement le saccharose existant dans presque tous les organes végétaux et dont les produits de dédoublement lévogyres pourraient masquer le dédoublement du glucoside.

TRAITEMENT DES PLANTES. — L'écorce est plongée dans cinq fois son poids d'alcool à 80°. Le chauffage est maintenu pendant 20 à 30 minutes. La liqueur alcoolique est décantée et le marc est pressé, puis broyé au séchoir universel si les tissus sont épais et durs (écorces, tiges). Le marc est alors épuisé par une quantité d'alcool à 80° égale à la première dans les mêmes conditions. Ces épuisements sont effectués, soit dans des ballons pour les petites quantités (moins de 500 gr.), soit dans l'appareil de Bourquelot et Herissey ([4]) pour les quantités plus importantes.

(1) Gomme : rhamnose, arabinose, etc...

(2) Ces divers composés organiques non sucrés qu'on appelle l'aglycone.

Les liqueurs alcooliques sont réunies après expression du marc.

Concentrations. — Les liqueurs alcooliques refroidies sont passées à travers une toile métallique fine qui retient les débris d'organes. Le liquide contient en suspension les liquides déposés en flocons pendant le refroidissement. Il est difficile de filtrer ces liquides car les matières grasses colmatent immédiatement le filtre.

Les liqueurs alcooliques sont évaporées à sec dans le vide à 50° pour les petits essais, dans l'alambic pour les quantités importantes. Il est inutile d'ajouter du carbonate de calcium, l'acidité des liqueurs étant très faible et le risque d'hydrolyse fort restreint ([5]).

Reprise par l'eau. — L'extrait obtenu peut être conservé pendant plusieurs années sans changements notables. Cette méthode n'est pas à conseiller et nous préférons reprendre aussitôt l'extrait par un poids d'eau bouillante égal au poids de la plante. En effet certains hétérosides flavoniques (*Salix Nigricans et incana*) ne se dissolvent plus dans l'eau bouillante quand l'extrait n'est pas frais ; ceci tient, sans doute, à ce que l'éthéroside cristallise dans l'extrait, et comme il est très peu soluble dans l'eau bouillante à l'état cristallisé, il demeure englué de chlorophylle et ne peut être isolé.

L'eau doit être très chaude ; en effet l'extrait est formé de substances solubles dans l'eau, englobées dans un amas abondant de graisses et de chlorophylle ; l'eau chaude détache tous ces produits insolubles des parois du ballon, elle en provoque la fusion et permet ainsi d'enlever toutes les matières solubles dans l'eau.

Epuisement à l'éther. — Le liquide est alors décanté, passé sur un coton hydrophile et épuisé, encore tiède, par un volume égal d'éther en deux fois. Si la chlorophylle a été bien éliminée par filtration, il ne se forme que rarement des émulsions. Le liquide aqueux est versé dans un flacon qui est soigneusement bouché et conservé au frais et à l'abri de la lumière.

Cet épuisement des liquides aqueux par l'éther est justifié par plusieurs raisons.

a) Il permet d'obtenir une solution aqueuse parfaitement limpide.

b) M. M. Charanx qui nous a conseillé cette méthode, a remarqué que dans les liquides ainsi traités, il peut se former des cristaux de divers hétérosides peu solubles dans l'eau ; dans des liqueurs non épuisées par l'éther, la cristallisation ne se fait pas, ou bien, elle est masquée par des dépôts amorphes de tanins et de produits divers (chlorophylle, cire). Au contraire, dans des solutions épuisées à l'éther, la cristallisation, si elle doit avoir lieu, est très rapide et permet d'obtenir, d'emblée, un produit non souillé d'impuretés que l'on recueille facilement.

c) Une remarque importante s'impose cependant : les opérations et le traitement des plantes jusques et y compris l'épuisement par l'éther, et sa décantation, doivent s'effectuer le plus rapidement possible (moins de 2 heures). En effet, M. H. Sulyn a déjà signalé ([6]) qu'une durée trop longue du traitement ne permet plus de retirer certains glucosides.

Rabaté ([7]) a également observé ces effets dans l'étude de *S. Nigricans* et de *S. Incana*. D'ailleurs, malgré toute la rapidité apportée aux opérations il ne s'est pas produit de cristallisation *prématurée*.

Technique employée. — 75 cm^3 du liquide d'extraction obtenu plus haut correspondant à 75 gr. de plante, sont portés rapidement à l'ébullition pour chasser l'éther : le liquide est alors amené à 150 cm^3, quantité largement suffisante pour les essais. Le départ de l'éther trouble le liquide : le liquide refroidi est décanté dans un flacon et additionné de 10 gouttes de toluène.

La solution est toujours fortement colorée ; elle renferme des tanins réducteurs, il faut obtenir un liquide limpide et incolore pour effectuer la lecture polarimétrique, dépourvu de tanin pour que le dosage des sucres réducteurs corresponde à quelque chose de précis. On arrive facilement à ce résultat en additionnant une prise d'essai de 20 cm^3 d'extrait de Saturne. On agite et on verse le liquide sur un filtre sans plis, la quantité de plomb varie avec la nature des organes, mais la dose mentionnée ci-dessus permet d'obtenir un liquide complètement déféqué et ne renfermant pas trop de plomb. La dilution de la liqueur primitive est rendue nécessaire dans presque tous les cas par le volume du précipité plombique : il faut obtenir environ 10 cm^3 de filtrat. Dans quelques cas, il faut faire passer l'H^2S pour chasser l'excès de plomb.

La solution déféquée est observée au polarimètre dans un tube. Le dosage de sucres réducteurs est effectué par la méthode G. Bertrand ([8]).

Le liquide est alors additionné de 0 gr. 20 d'invertine, levure haute de boulanger avec son poids d'alcool à 95° et filtré après 24 h. Le résidu de filtrat est ensuite lavé à l'alcool puis à l'éther, puis pulvérisé et placé à l'étuve à 30° et on observe les lectures de déviation et on fait les dosages de sucres réducteurs après 3 jours. Le liquide est alors porté rapidement à l'ébullition, refroidi, décanté et passé sur un coton. Le filtrat est additionné de 0 gr. 20 d'émulsine et de 10 gouttes de toluène et placé à l'étuve à 30° et on observe les différences dans les lectures de déviation et on fait le dosage de sucres.

Calcul des résultats

100 cm^3 — 100 gr.

Déviation initiale : 2°38.

Déviation après l'action de l'invertine : 4°89.
Déviation après l'action de l'émulsine : 2°10.
Sucre réducteur initial : 2,1.
Après l'action de l'invertine : 2,80.
Après l'action de l'émulsine : 3,70.

donc l'indice de réduction enzymatique est $\frac{900}{2,79} = 322$ au lieu de 321.

Dosage du principe actif (Salicine)

comme 60' correspondent à 0,321 de glucose
donc 199' correspondent à 1,069 de glucose
et comme 180 gr. de glucose correspondent à 286 gr. de Salicine
donc dans 75 gr. de plante il y 1,69 gr. de Salicine
donc dans 100 gr. de plante il y 2,26 gr. de Salicine.

CHAPITRE IV

MÉTHODES D'EXTRACTION

Nous avons employé plusieurs méthodes :

1° La méthode classique de défécation au plomb ([7]).

2° Le procédé Merck ([9]).

3° Le procédé de défécation à la chaux ([7]), ou à la magnésie ([7]).

Nous décrirons ci-après en détail ces procédés.

Défécation au plomb. — La solution aqueuse correspondant à son poids de plante est diluée 2 ou 3 volumes d'eau selon la quantité de tanin ; le liquide est alors additionné d'extrait de Saturne. Le mélange essoré sur filtre de Büchner. Le précipité est lavé à l'eau distillée ; le filtrat est saturé d'hydrogène sulfuré, on essore sur filtre de Büchner. Le liquide limpide est évaporé à sec dans le vide sous 50°.

Si la plante renferme du piceoside en quantité suffisante l'extrait obtenu se prend une masse cristalline qu'il suffit de reprendre par H^2O à chaud. Par refroidissement, le piceoside cristallise.

Si la plante renferme au contraire plutôt du salicoside, il ne se forme en général pas de cristaux. L'extrait est repris par l'alcool à 95° et le salicoside cristallise.

Si ces deux hétérosides n'existent qu'en petites quantités, l'extrait obtenu est épuisé cinq fois par l'éther acétique hydraté à l'ébullition. Les liqueurs éthéro-acétiques concentrées au 1/5 laissent déposer après repos les hétérosides en cristaux déjà très purs.

Défécation magnésienne. — 100 cm^3 de liquide correspondant à 100 gr. d'organe sont placés dans un cristallisoir : la hauteur du liquide ne doit pas dépasser 0 cm. 50. On délaie avec une spatule flexible 10 gr. de magnésie anhydre légère. La pâte obtenue est portée à l'étuve à 40°. Elle est sèche au bout de 24 heures. On pulvérise et épuise par 200 cm^3 d'alcool à 90° à l'ébullition pendant 20 minutes. On essore sur filtre de Büchner et on lave le précipité avec 200 cm^3 d'alcool bouillant. Les liqueurs alcoo-

liques sont évaporées à sec dans le vide, sous 50°. Dans ces conditions le picéoside cristallise dans l'extrait.

Dans le cas du salicoside, l'extrait déféqué par la magnésie est dissous dans l'alcool à 95° à chaud. Après refroidissement le liquide cristallise sur amorce de salicoside. On recueille les cristaux formés.

Défécation à la chaux. — C'est une méthode classique déjà employée par les auteurs qui ont découvert ou étudié le salicoside.

Au liquide correspondant à 100 gr. d'organe, on ajoute 40 gr. d'un lait de chaux au 1/5. Le mélange est agité puis versé après 5 minutes de contact dans 4 volumes d'alcool à 95°. On essore et la liqueur alcoolique est distillée à sec. L'extrait est traité comme dans le cas de la magnésie.

Méthode de Merck. — Qui consiste à soumettre l'écorce de saule sèche et coupée en menus morceaux à deux décoctions successives avec 10 fois son poids d'eau et 1/20 de litharge en poudre fine. Les deux décoctions refroidies sont précipitées par H^2SO^4 étendu. L'excès de ce dernier est enlevé avec du CO^3Ba ou de sulfure de Baryum ; les liqueurs filtrées évaporées en constance sirupeuse et mises à cristalliser.

On redissout les cristaux dans l'eau bouillante, on décolore par le noir animal.

Après avoir essayé ces diverses méthodes d'extraction, nous avons trouvé que la défécation magnésienne est meilleure que le procédé au plomb et les autres procédés, ceci est dû à l'élimination importante du saccharose et du tanin qui, s'ils restent, empêchent d'avoir les hétérosides cristallisés.

Après ces méthodes nous avons trouvé : 1,5 % de salicine (Salicoside) dans le *Safsaf* desséché.

Nous avons démontré :

1°) Que le glucoside existant dans l'écorce de *S. Safsaf* est bien du salicoside car nous avons retrouvé l'indice enzymatique de ce sucre ;

2°) Ayant fait le dosage du glucose produit par les actions successives de l'invertine et de l'émulsine, nous avons trouvé par combinaison avec l'indice enzymatique, que 100 grammes de *Safsaf* contiennent 2,26 de Salicine ;

3°) L'extraction directe par la magnésie (méthode conseillée par la plupart des auteurs) est cause de pertes. Nous estimons que le dosage enzymatique est exact.

Cependant la méthode d'extraction nous met en présence d'un produit sur lequel nous allons faire dans le chapitre suivant les réactions caractéristiques de la Salicine. Nous aurons donc la preuve que ce glucide existe bien dans notre drogue.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES SALICOSIDES (SALICINE)

1° *Historique.* — Leroux, pharmacien français, en 1850 découvrit dans l'écorce de *Salix Perpurea,* variété *Helix,* un produit nouveau (Salicine) ; la nature chimique exacte du salicoside ne fut établie que bien plus tard par Purea et après avoir fourni l'objet d'un grand nombre de recherches, l'étude des salicacées est tombée dans un demi-sommeil.

Donnons quelques exemples : Braconnot ([10]) recherche les salicosides dans les feuilles et l'écorce de *Salix Daphinoides* et conclut en son absence. Johannson ([11]) arrive à la même conclusion alors que Widemann ([12]) en retire le Salicoside, Herberger ([13]) et Braconno isolent le salicoside de *Salix Amygdalina,* alors que Duflos ([14]) ne peut le caractériser.

En 1936, Jacques Rabaté a travaillé, avec grand succès, sur 28 espèces françaises de *Salix* ([15]), etc.

2° *Propriétés physiques et chimiques du Salicoside.* — Composé $C^{13}H^{18}O^{7}$ (2) = 287,14 cristallisé en aiguilles soyeuses ; blanches de saveur amère. Point de fusion 210°.

Solubilité. — Eau à 20° : 28. — Alcool à 90° : 30.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse à 2 %.

$$[\alpha]\ D = -62°\ 58$$
$$[\alpha]\ J = -66°\ 53$$
$$[\alpha]\ V = -73°\ 92$$

Nous avons obtenu de la Salicine presque pure.

En solution saturée se colore en brun par le chlorure ferrique.

Traité par la solution alcaline de iodomercurate de potassium donne un précipité cristallin jaune devenant gris sous l'action de la chaleur.

L'acide sulfurique donne une coloration rouge sang.

3° *Propriétés pharmacodynamiques.* — On l'emploie comme fébrifuge et antipériodique en cachets, pilules et sirops, à la dose de 1 à 3 grammes par jour. Elle est moins bien supportée que la quinine ([16]).

CONCLUSION

Avant d'entreprendre l'étude générale des sucres contenus dans le *Salix Safsaf,* nous allons énumérer les réactions que nous avons faites, avec le produit que nous avons obtenu par la méthode d'extraction.

Réactions colorées :

SO^4H^2	positive.
Cl^3Fe	positive.
Iodomercurate de Potasse .	positive.

Propriétés physiques :

P. F.	209° 2.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse à 2 %.

$[\alpha]$ D = — 62°
$[\alpha]$ J = — 66°
$[\alpha]$ V = — 73° 9

Nous avons obtenu de la Salicine presque pure.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES GLUCIDES

Analyse qualitative. — Extraction des glucides à l'étuve à 50°, nous avons fait macérer 30 gr. d'écorce de *Safsaf* préalablement pulvérisée dans 150 cc. d'eau distillée à plusieurs reprises différentes pendant 2 heures, en faisant d'abord mélanger la drogue avec quelques grammes de CO^3Ca pour saturer les acides organiques libres et pour empêcher une hydrolyse possible du glucoside. Les liquides du filtrat provenant d'épuisement et de lavage de couleur brunâtre, sont réunis puis déféqués par l'acétate neutre de plomb afin d'enlever les acides organiques et toutes les matières protéiques jusqu'à ce que l'addition de quelques gouttes de solution plombique ne donne plus de précipité dans le liquide éclairci. Sur la liqueur obtenue nous avons ajouté une quantité suffisante de solution de SO^4Na^2 pour précipiter l'excès de plomb, puis la liqueur neutralisée par CO^3Na^2 et réduite au B. M. de manière à obtenir un sirop épais. Celui-ci est traité de nouveau à deux reprises par un mélange d'alcool (2 parties) et d'éther (1 partie), ce qui a pour but d'isolubiliser d'autres matières qui pourraient n'avoir pas été précipitées par le traitement à l'acétate de plomb.

Les liqueurs éthéro-alcooliques filtrées et réunies sont portées à la distillation sous pression réduite. Sur le résidu nous effectuons encore une fois la même opération. Enfin le dernier résidu est dissous dans 60 cm^3 d'eau distillée. La liqueur filtrée incolore est alors divisée en 3 parties : la première étant évaporée à siccité pour obtenir les sucres à l'état cristallisé, le reste sera employé tel quel.

RECHERCHE GÉNÉRALE DES SUCRES

A) Recherche des sucres réducteurs :

a) Caramélisation.

Un centimètre cube de solution chauffé à l'ébullition avec de la lessive de soude prend une teinte brun foncé.

b) Propriétés réductrices en milieu alcalin.

1° Liqueur cupro-alcaline : précipité rouge de Cu^2O.

2° Azotate d'argent ammoniacal chauffé légèrement au miroir d'argent.

3° Acide picrique en milieu sodique : coloration rouge intense due à la formation d'acide picramique.

4° Bichlorure de Hg + NaOH : précipité gris foncé formé à l'ébullition due à la réduction de Hg métallique.

B) Distinction des pentoses et des héxoses.

Réaction de Bial ([17]). — 5 cm^3 de réactif de Bial sont portés à l'ébullition éloignée de la flamme puis on ajoute 5 gouttes de solution sucrée. Il doit se produire une coloration verte due aux pentoses. La réaction est négative. Nous n'obtenons qu'une coloration rouge-orangé qui est due aux héxoses.

Réaction de Bertrand ([8]). — Quelques centigrammes de résidu chauffés avec 2/3 cc. d'HCl en présence de quelques mmg. d'orcine au B. M. à 50° donnent avec les héxoses ou les méthylpentoses une coloration bleu violacé. Nous obtenons une coloration rouge-orangé.

C) Caractéristiques des cétoses.

Réaction de Rosenthal ([10]). — 3 cc. HCl dilué dans son volume d'H^2O chauffé avec quelques mmg. de sucre et quelques cristaux de résorcine il doit se produire une coloration rouge en présence de cétoses.

Nous obtenons une réaction négative.

D) Caractéristiques des aldoses.

Réaction de Berg. — Quelques cc. de solution sucrée sont oxydés au B. M. à 70° pendant 10 minutes par l'eau de brome en excès. Le brome est chassé par l'ébullition et à la solution incolore on ajoute quelques cc. d'une solution très diluée de Fe^2Cl^6 légèrement chlorhydrique (1). En présence d'aldoses il se produit une coloration jaune due à la production d'acides alcools par oxydation avec Fe^2Cl^6 dilué ; nous obtenons une réaction négative.

RECHERCHE SPÉCIALE DES SUCRES

A) *Recherche du glucose.*

Réaction de Neumann ([19]). — On fait bouillir un cc. de solution sucrée avec 5 cc. d'acide acétique cristallisable et 5 cc. de solution alcoo-

(1) 4 gouttes Fe^2 Cl^6 officinal ; deux gouttes HCl concentré, eau Q.S. p. 100 cc.

lique d'orcine à 5 %. Dans la liqueur bouillante on ajoute $H^2 SO^4$ *concentré, goutte à goutte jusqu'à production d'une coloration distincte* (environ 25 à 30 gouttes). Dans cette condition : l'arabinose doit donner une coloration rouge violet, le xylose une coloration violet bleu et le glucose une coloration rouge brune. Nous avons obtenu une coloration rouge brun indiquant la présence de glucose.

B) *Recherche du lévulose.*

Par la formation d'osazone.

Les osazones sont obtenues selon la méthode classique :

2 cc. de solution sucrée.

1 cc. de phényl-hydrazine.

1 cc. d'acide acétique cristallisable.

1 cc. d'acétate de sodium en solution aqueuse à 25 %.

On maintient une heure et demie au bain-marie bouillant et on laisse refroidir le tube dans le B. M., ce qui permet de donner des cristaux sous les formes les plus caractéristiques, le refroidissement étant plus lent qu'à l'air libre. Les osazones ainsi obtenues sont filtrées, lavées à l'eau acétique et examinées au microscope. Nous n'avons pas trouvé les cristaux en conques ou aiguilles groupées en éventail, donc la réaction est négative.

C) *Caractéristiques du saccharose.*

Réaction de Papasopli ([20]). — Les sucres en solution sont additionnés de quelques gouttes de solution aqueuse d'azotate de cobalt, à 5 %, puis d'un léger excès de soude (D = 1,33), le liquide prend une teinte améthyste en cas de présence de saccharose et d'autre part une teinte bleu fugace en présence de glucose.

Nous avons obtenu une teinte violacée intermédiaire entre la teinte améthyste et la teinte bleue. Nous pouvons conclure à la présence simultanée du saccharose et du glucose.

D) *Recherche du galactose.*

Méthode de Tollen ([21]). — On traite la solution sucrée dans un cristallisoir avec 50 cc. d'acide azotique (D = 1,15) au B. M. bouillant jusqu'à réduction à 10 cm^3 environ. Dans ces conditions le galactose est oxydé en donnant de l'acide mucique qui est cristallisable avec 20 cm^3 de H^2O distillée, en formant les cristaux prismatiques incolores mais ils sont solubles par addition d'ammoniaque. Nous avons la réaction positive.

E) *Recherche du galactose et du mannose.*

Méthode de Votocek et Vondracek ([22]). — On traite la solution sucrée en milieu acétique à froid par quelques cm^3 de phénylhydrazine. Le préci-

pité marque la présence de mannose par la fermentation en mannose phényhydrazine, cristallisant en oursins. On sépare les cristaux par filtration et on traite le filtrat par de la méthylphenyl-hydrazine en solution alcoolique acétique ; un précipité est dû au galactose par la galactose méthyphénylhydrazone apparaissant sous forme de grandes lamelles brillantes incolores plus ou moins agglomérées. Nous avons donc ici une réaction positive.

En résumant ces résultats, nous pouvons conclure à l'existence des sucres suivants : glucose, saccharose, galactose et mannose, dissous dans l'eau d'épuisement de la drogue desséchée.

En plus, en raison des analyses ayant caractérisé ces sucres, nous admettons la présence d'hexoses à fonction aldéhydique et cétonique.

Analyse quantitative. — Nous avons mis à macérer 10 gr. de drogue pulvérisée dans 100 cc. d'eau distillée en présence de carbonate de calcium à l'étuve pendant trois heures et le liquide est filtré au filtre de BUCHNER ; la même opération est répétée deux fois, puis reprise successivement trois fois, mais en plaçant le liquide à macérer à l'étuve à 50°. Les liquides filtrés mélangés et amenés à 150 cc. dans un ballon jaugé.

25 cc. de cette liqueur correspondent donc à 1 gr. de drogue.

Nous avons fait une dilution au dixième, puis dosé les sucres par la méthode de BERTRAND. Nous obtenons :

1° Dosage des sucres réducteurs initiaux :

Liqueur titrée de Mn O4K écoulée : 2,1 cm^3.
Glucose pour 100 gr. de drogue : 5,15.
Rotation polarim. dans un tube de 2 mm., soit — 2°38.

2° Dosage du sucre après interversion :

Liqueur titrée de Mn O4K écoulée : 3,2 cm^3.
Glucose pour 100 gr. de drogue : 7,95.

L'interversion a donc produit :

7,95 — 5,15 = 2,80 gr. de glucose, ce qui correspond à
2,80 × 0,95 = 2,66 gr. de saccharose pour 100 gr. de drogue.

En résumé, la drogue desséchée contient 5,15 gr. de sucres réducteurs (exprimés en glucose) et 2,66 gr. de polysaccharides (exprimés en saccharose) pour 100.

CHAPITRE VII

ESSAIS QUANTITATIFS DE L'AMIDON & DU TANIN

I. — *Amidon.* — L'examen microchimique nous ayant révélé la présence d'une grande quantité d'amidon, nous avons procédé au dosage de cet élément. Ce dosage est basé sur l'hydrolyse de la totalité de l'amidon en glucose sous l'influence des acides suivant la formule :

$$(C^6 H^{10} O^5)^n + n H^2O = n C^6 H^{12} O^6$$

De la quantité de glucose obtenue, on peut déduire la quantité d'amidon.

Nous avons introduit 2,5 gr. de drogue pulvérisée dans un ballon avec 100 cc. d'eau et 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré (D = 1,19) en chauffant pendant 4 heures au réfrigérant à reflux, d'abord au B. M. bouillant, ensuite à feu nu de façon à assurer une hydrolyse totale de l'amidon. Après refroidissement le liquide filtré est neutralisé par une solution d'hydrate sodique à 10 %, déféqué par le réactif de Courtone, puis éliminé le plomb en excès par le sulfate de soude dans le ballon jaugé. Nous avons complété avec l'eau distillée pour obtenir 250 cc. de solution, 20 cc. de cette solution correspondent donc à 0,2 de drogue. Suivant la méthode de Bertrand, nous avons dosé le glucose formé par l'hydrolyse totale :

Liqueur titrée de Mn O4K écoulée	6,1 cm^3
Glucose pour 100 gr. de drogue.....	15,5 gr.

La drogue renfermant 7,95 gr. de sucres totaux pour 100 exprimés en glucoses, la quantité de glucose résultant de l'hydrolyse de l'amidon est donc de 15,5 — 7,95 = 7,55 % de drogue. Sachant que 1 gr. de glucose provient de l'hydrolyse de 0,91 gr. d'amidon, il en résulte que dans 100 gr. de drogue desséchée de *Safsaf* il y a 6,64 gr. d'amidon.

II. — *Tanin.* — Nous avons macéré 20 gr. de drogue dans l'alcool absolu :

Au bout d'une semaine de macération on obtient par filtration un liquide brunâtre. La solution alcoolique évaporée a été reprise par l'eau distillée, dans la solution obtenue nous avons pu caractériser, par le perchlorure de fer, la présence du tanin.

Sous cette dénomination, on réunissait « un certain nombre de corps doués de la propriété de s'unir au tissu dermique de la peau, de donner des composés peu solubles avec la gélatine, les alcaloïdes et l'émétique, de se colorer en noir, en bleu et en vert par les sels ferriques, de s'oxyder très facilement à l'air en présence des bases auxquelles ils s'unissent faiblement, enfin de se dédoubler par hydratation sous l'influence de l'eau, aidée des acides ou des alcalis, en acides aromatiques ou phénol et sucres, toutes les substances qui répondent à ces multiples caractères et propriétés portent ou doivent porter le nom de Tanins » (Gautier) ([23]). On voit donc que cette définition assez vague désignait un groupe de composés sans unité chimique, de sorte que Reinitzer ([24]) avait même proposé de supprimer tout simplement ce terme de la Chimie. Il ne faut donc pas s'étonner si différentes classifications ont été données depuis que Proust ([25]) a le premier isolé ce principe végétal et de multiples études ont été effectuées sur ces corps si importants et si répandus. A l'heure actuelle on a coutume d'appeler « Tanoïdes » un groupe de composés non azotés, amorphes, de saveur astringente, différents de structure chimique, mais donnant des colorations avec les sels de fer ».

A côté de l'ancienne classification de Wagner distinguant en tanins physiologiques et pathologiques il faut citer celle de Meunier et Jamet en :

1. — Tanins pyrogalliques ou hydrolysables faiblement polymérisés.
2. — Tanins pyrocathéchiques ou Phlobatanins fortement polymérisés.

La classification de Brissemoret distingue :

1. — Tanoïdes galliques.
2. — Tanoïdes caféiques.
3. — Phloroglucotanoïdes.

D'après les produits fournis par la fusion alcaline, Wattiez et Sternon donnent une classification chimique intéressante :

1. — Tanins pyrogalliques.
2. — Tanins catéchiques non phlorogluciques.
3. — Tanins catéchiques phlorogluciques.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons considérer que ces corps renferment un certain nombre de fonctions phénoliques et présentent en général du glucose à l'hydrolyse.

Afin de nous assurer de l'identité du tanin, nous avons effectué plusieurs réactions sur la solution tannique aqueuse ; d'autre part nous nous sommes efforcés d'extraire le tanin à l'état pur et de faire quelques réactions complémentaires, puis finalement de le doser.

Dans les travaux sur la galle de Chine et le thé et notamment ceux de Gils sur la rhubarbe ([26]), les tanins trouvés appartiennent aux tanins pyrogalliques. Nous avons employé la même méthode d'extraction qui est d'ailleurs décrite à la pharmacopée.

Dans un appareil à déplacement muni d'un robinet, nous avons introduit une couche d'ouate à la partie inférieure, puis au-dessus 10 gr. de drogues grossièrement pulvérisées (tamis n° 9). D'autre part, nous avons préparé un mélange de 100 cc. d'éther, 12 cc. d'alcool à 95° et de 4 cc. d'eau, puis nous avons mouillé la poudre et laissé en contact pendant 24 heures, après ce temps nous avons épuisé la totalité de cette liqueur, en suivant les règles de la lixiviation et en écoulant dans un vase.

La solution séparée en deux couches est versée en totalité dans une ampoule à décantation, additionnée de 6 cc. d'eau distillée et agitée vivement. Après repos les deux couches se sont séparées nettement ; la partie inférieure est décantée et retraitée par l'éther, puis évaporée dans une étuve à 50° ([27]).

Après avoir pesé le résidu obtenu, nous avons fait les réactions de caractérisations : poudre jaune, d'une saveur astringente caractéristique, soluble dans l'eau, insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole et les huiles grasses.

La solution aqueuse est dextrogyre, acide au tournesol elle précipite par l'acétate de potassium et le perchlorure de fer en gris brun. Pour caractériser le tanin pyrogallique, nous avons fait la réaction analytique du formol chlorhydrique ; la solution étendue de tanin est chauffée avec un mélange de formol et d'acide chlorhydrique, dans cette condition la précipitation n'ayant pas eu lieu a indiqué que le tanin appartient à la catégorie du tanin pyrogallique.

Nous avons conclu à sa présence en quantité de 0,25 gr. pour 10 gr. de drogue à analyser, soit 2,5 gr. de tanin pour 100.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DES PROTIDES

Pour caractériser les protides ou matières albuminoïdes, on a préparé quatre solutions :

1° On épuise la drogue par de l'eau distillée à la température ordinaire. On filtre : le filtrat coloré en brun foncé renferme les albumines proprement dites.

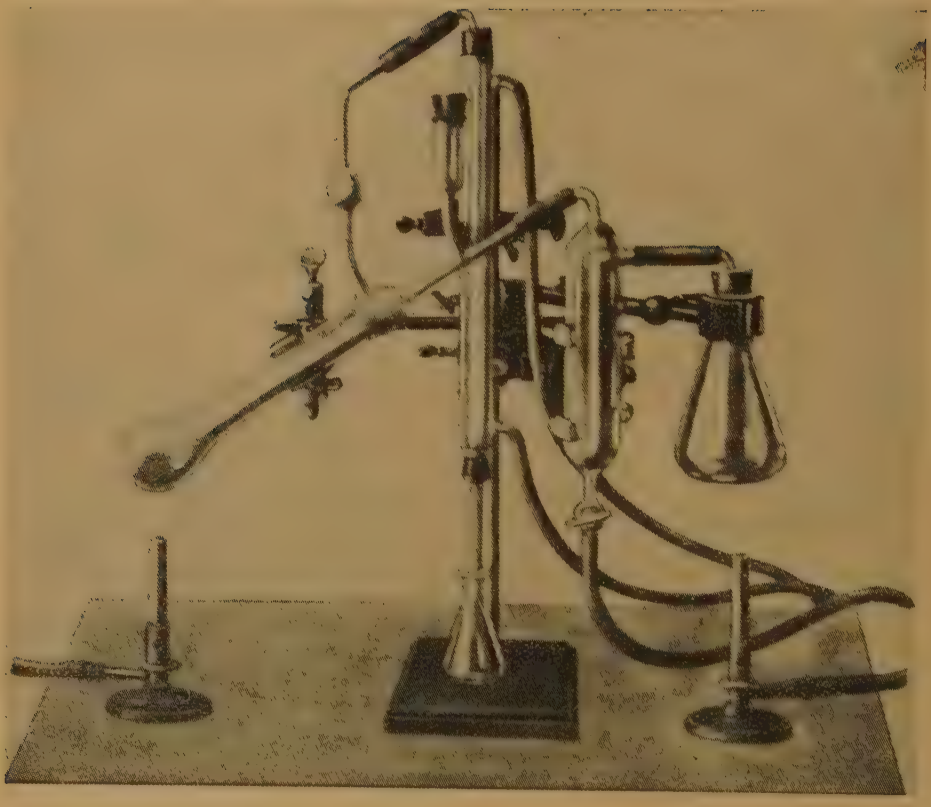
2° Nous préparons un extrait salin par lixiviation de la drogue ayant subi le premier traitement au moyen d'une solution de chlorure de sodium à 5 %, puis par une solution du même sel à 10 % pendant six heures. On filtre, le filtrat est coloré en brun ; il contient les globulines.

3° Nous réalisons un extrait alcalin par l'épuisement de la drogue après les deux traitements précipités, en faisant agir une solution de potasse caustique à 2 % pendant 24 heures à la glacière. Pour éviter les fermentations nous avions ajouté au préalable au produit de l'eau toluénée. On filtre, le filtrat de couleur rouge sang contient les gluténines et les protéides.

4° 30 grammes de drogues sont traités par 130 centimètres cubes d'alcool à 70° pendant 24 heures ; après filtration, l'alcool est évaporé à siccité au bain-marie et sous pression réduite ; le résidu est repris par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Cet extrait de couleur rouge orange renferme les globulines (gélatine végétale, glutine) et les protamines.

Dans le tableau qui suit, nous résumons les réactions effectuées sur les extraits I, II, III, IV, au moyen de produits tels que le perchlorure de fer, le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, le sulfate de soude à saturation et à chaud, le sulfate de magnésie à saturation, les réactif de Bouchardat, de Dragendorf, de Bertrand. On a en outre mis en œuvre le biuret, le réactif de Millon, etc..

RÉACTIFS	EXTRAIT I	EXTRAIT II	EXTRAIT III	EXTRAIT IV
Perchlorure de fer	précipité noirâtre	précipité légèrement verdâtre	précipité brun foncé	précipité noirâtre
Bichlorure de mercure	précipité louche + mousse	mousse	négative	négative
Sulfate de cuivre	négative	négative	précipité brunâtre	négative
Acétate de plomb	précipité brunâtre	précipité blanc sale	précipité rougeâtre	précipité blanc
Sulfate de soude à saturation à chaud	mousse	négative	mousse	négative
Sulfate de magnésie saturé	mousse	négative	louche	négative
$C^6H^2OH\ (NO^2)^3$, acide picrique	négative	négative	négative	négative
Réactif de Bouchardat	précipité rougeâtre	louche rougeâtre	négative	négative
Réactif de Dragendorff	précipité rougeâtre	négative	précipité rougeâtre	négative
Réactif du Biuret	positive	négative	négative	négative
Réactif de Millon	précipité jaunâtre	précipité verdâtre sale	précipité rouge	précipité bleu



APPAREIL DE PARNAS ET WAGNER

DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL

Connaissant par les travaux de SCHUTZENGERGER que le poids des des matières protéiques équivaut à environ 6,25 fois la quantité de l'azote qu'elles contiennent, nous pouvons en déduire approximativement la quantité des matières protéiques qui composent ce corps.

I. — *Destruction de la matière organique.*

Selon le procédé de KJEDAHL, la destruction de la matière organique par l'acide sulfurique concentré bouillant nécessite la présence d'un catalyseur tel que l'acide perchlorique (méthode de LA METTE, BOIVET et KAHANE), l'oxalate neutre de potassium (méthode de DENIGES), le mercure et le permanganate de potassium (méthode de KJEDAHL modifiée par MOREAU-TALON), le sulfate de cuivre (méthode de SÖRENSEN et ANDERSON).

Des essais comparatifs précédemment effectués au Laboratoire de Matière Médicale, il résulte que l'emploi du mercure comme catalyseur a donné les meilleurs résultats, tant au point de vue quantitatif que pour l'activité de la destruction.

Il nous a paru plus raisonnable et moins compliqué d'employer comme catalyseur le mélange de sulfate de cuivre (1), d'oxyde de mercure et de sulfate de potassium et enfin quelques gouttes d'acide phosphorique pur préconisé par MM. GUILLEMET et SCHELL.

Nous avons introduit dans un matras de KJEDAHL 0,5 gr. de drogue pulvérisée, 10 cc.^{3} d'acide sulfurique concentré, 2,10 gr. de catalyseur, X gouttes d'acide phosphorique pur en chauffant à feu nu, d'abord avec précaution, puis plus fortement pendant 4 heures. La masse au début devient brune, s'éclaircit, et lorsque l'opération est terminée, le liquide transparent est incolore : ainsi le carbone a passé à l'état de gaz carbonique ; l'hydrogène et l'oxygène à l'état d'eau, l'azote à l'état d'ammoniaque qui s'est dissous aussitôt dans l'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammonium. Après refroidissement, cette solution est versée dans un ballon jaugé de 50 cc.^{3} et amené au trait de jauge avec les eaux de lavage du matras de KJEDAHL.

II. — *Microdosage de l'Azote.*

L'Azote a été dosé en utilisant l'appareil de PREGL modifié par PARNAS et WAGNER et couramment employé aujourd'hui à la place de celui de SCHLOESING, AUBIN et DELATTRE. Nous avons introduit 10 cc. de solution

(1) Le sulfate de cuivre a pour but d'élever le point d'ébullition de l'acide.

de sulfate d'ammoniaque dans l'appareil, puis quelques cc. de lessive de soude à 36° B. jusqu'à réaction franchement alcaline : l'ammoniaque est ainsi dégagée par la soude, entraînée par un courant de vapeur d'eau puis recueillie dans 30 cc. d'acide sulfurique $\frac{N}{70}$ en laissant agir pendant 15 minutes.

Le titrage en retour se fait au moyen de la soude N/70 avec le rouge de méthyle comme indicateur (solution alcoolique à 0,02 %) après avoir préalablement chauffé, tout doucement, pour chasser toute trace d'anhydride carbonique. Nous avons effectué trois microdosages et nous avons pris la moyenne des résultats trouvés.

Microdosage :

$NaOH \frac{N}{70}$	1er	2e	3e
	7,5	7,6	7,5

Moyenne des trois résultats : 7,5.

$SO^4H^2 \frac{N}{70}$ neutralisé par NH^3

30 cc. — 7,5 = 22,5

Or, 1 cc. $SO^4H^2 \frac{N}{70}$ correspondent à 0,002 gr. d'azote, et comme 10 cc. de la solution représentent 0,1 de drogue, 4,5 d'azote sont contenus dans 100 gr. de drogue.

Etant donné le coefficient de SCHUTZENBERGER pour le poids approximatif de matières protéiques totales, nous avons multiplié 4,5 par 6,25 = 25,325 gr. environ de matières protéiques totales pour 100 gr. de drogue.

Il est entendu que ce chiffre n'a rien d'absolu, car nous n'avons pas opéré sur les matières protéiques pures, la drogue pouvant contenir de l'azote sous d'autres formes.

CHAPITRE IX

ÉTUDE DES ACIDES ORGANIQUES

I. — *Acides organiques fixes.*

Pour analyser les acides organiques fixes nous avons employé les précipités plombiques provenant des diverses défécations par le réactif de COURTONNE, lors de l'étude des glucosides et des sucres. Nous avons mis ces précipités en suspension dans l'eau bouillante, puis traité par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré en agitant de temps en temps : le plomb se précipite sous forme de sulfure, et les acides passent dans la solution. Mais nous avons recommencé l'opération une seconde fois pour précipiter la totalité du plomb. Après filtration et lavage du précipité de sulfure avec l'eau chaude chargée d'H^2S dans le filtrat, nous avons chassé l'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique à l'aide de chaleur, puis neutralisé avec le carbonate de soude et concentré jusqu'à 20 cm^3 au B. M. bouillant. Afin d'éliminer les impuretés, la solution est traitée par le double volume (40 cm^3) d'alcool à 95° : un précipité s'est formé contenant des sulfates, des phosphates, etc. . Après avoir laissé reposer pendant une nuit, nous avons filtré, puis divisé le filtrat en deux parties dont l'une a été traitée par la méthode de SCHMIDT et l'autre par la méthode de JOERGENSEN.

I. — *Méthode de* SCHMIDT. — La solution alcoolique est évaporée à sec sous pression réduite, reprise par l'eau d'abord, puis traitée par du charbon animal de façon à enlever quelques matières colorantes qui pourraient souiller les acides contenus et gêner leur réaction.

Comme cette méthode est basée sur la différence de solubilité des sels de calcium formés par les acides organiques, nous avons à traiter la solu-

tion alcaline à la température ordinaire par l'acétate de calcium en présence de l'eau de chaux, afin de précipiter le tartrate et l'oxalate de calcium. Nous avons filtré et ainsi obtenu un précipité et une solution.

Précipité A. — Nous avons séparé par la différence de solubilité dans l'acide acétique dilué le tartrate de calcium et l'oxalate de calcium, puisque le premier y est soluble et que le second ne l'est pas. Notre précipité a été totalement soluble dans l'acide acétique, de plus, le filtrat traité par l'acide chlorhydrique qui dissout l'oxalate de calcium a abandonné à ce dernier un précipité : ceci nous a indiqué la présence *d'acide oxalique libre.*

Dans la liqueur obtenue nous avons effectué quelques réactions (ammoniaque, nitrate d'argent ammoniacal, réaction de MOHLER modifiée par DENIGES) qui sont négatives et qui nous indiquent l'absence d'acide tartrique.

Solution B. — Une partie du filtrat est portée à l'ébullition ; il s'est formé un léger précipité. Nous avons obtenu aussi un résidu C et un filtrat D.

Dans une autre partie du filtrat non chauffé à l'ébullition, traité par l'acide chlorhydrique, nous avons fait les réactions suivantes :

La réaction de DENIGES donne un précipité dû à la formation d'acide acétone-dicarbonique soluble en combinaison mercurique.

Le chlorure de calcium en excès dans la solution B alcalinisée par l'ammoniaque donne un précipité cristallin de citrate tricalcique.

Résidu C. — Nous avons fait dissoudre dans l'eau ce résidu de précipité de citrate de calcium provenant de la solution d'acétate de calcium par ébullition. Nous avons opéré avec les mêmes réactions qui ont donné des résultats comme le précédent. D'après ces résultats obtenus, nous avons conclu à la présence *d'acide citrique.*

Filtrat D. — Ce filtrat provenant après l'ébullition de la solution d'acétate de calcium contient l'acide succinique et l'acide malique. Pour les séparer nous avons acidifié franchement la solution et traité avec l'éther puis agité : l'acide malique est resté dans la solution E et l'acide succinique est ainsi passé dans l'éther, la solution éthérée est évaporée et le résidu caractérisé par les réactions :

Le résidu chauffé a produit des vapeurs à odeur piquante caractéristique ;

Le perchlorure de fer traité avec une autre partie du résidu a donné un précipité ocre.

Les réactions négatives nous ont indiqué l'absence d'acide succinique.

Solution E. — Nous avons chauffé au B. M. cette dernière solution résiduelle provenant de l'agitation de l'éther pour chasser toute trace de ce dernier. Puis nous avons traité cette solution par l'acétate neutre de plomb, afin de produire un précipité qui est passé par l'hydrogène sulfuré comme précédemment. Sur les solutions réunies nous avons charché l'acide malique par les réactions suivantes :

La réaction de DENIGES à l'acétate mercurique a été positive :

On fait bouillir quelques centimètres cubes du filtrat avec un dixième de son volume d'acétate mercurique à 5 %, puis on ajoute de la solution de permanganate de potassium goutte à goutte. Il se forme un précipité blanc.

Réaction de BERTRAND a été positive.

Nous avons pu conclure par les réactions positives la présence *d'acide malique.*

II. — *Méthode de* JOERGENSEN. — Une seconde partie du filtrat provenant du traitement par l'alcool à 95° est évaporée puis reprise par l'eau et additionnée d'acide acétique concentré qui a fait passer le tartrate de sodium à l'état de tartrate acide peu soluble. Après 48 heures de repos nous avons filtré et concentré le filtrat au B. M. sous pression réduite jusqu'à 25 cc. environ, puis traité avec l'acide chlorhydrique l'éther afin d'effectuer la recherche de l'acide succinique dans le résidu éthéré. Enfin le liquide acide est neutralisé et traité par du chlorure de baryum qui précipite l'acide oxalique (ainsi que les acides sulfurique, phosphorique et tannique) en laissant en solution les citrates, malates de baryum.

Après la filtration, le filtrat amené à 70 cc. avec l'eau de lavage est complété avec l'alcool à 95° jusqu'à 100 cc. dont le titre alcoolique est à 28° environ. A cette concentration alcoolique, nous avons eu un précipité blanc de citrate de baryum. Le liquide provenant de la filtration est concentré à 25 cc. par évaporation puis traité par son volume d'alcool à 95°. Ainsi nous avons obtenu un précipité de malate de baryum impur. Pour que les réactions soient nettes nous avons purifié le précipité par la méthode exposée précédemment. En somme, avec les différentes précipitations de cette méthode, nous avons employé les mêmes réactions qu'elle comporte à la caractérisation des acides et nous avons obtenu le résultat identique à la méthode de SCHMIDT.

Après ces deux méthodes, au cours de ces recherches, nous avons pu mettre en évidence les acides oxalique, citrique et malique. Nous avons constaté l'absence des acides tartrique et succinique.

ACIDES ORGANIQUES VOLATILS

Pour la recherche des acides organiques volatils, nous avons traité 100 gr. de drogue pulvérisée par un courant de vapeur d'eau de façon à obtenir environ 100 cm^3 de distillat parfaitement clair : il possède une faible odeur. Ce distillat, qui est légèrement acide, a été neutralisé par soude N/10 jusqu'à faible alcalinité, puis agité avec de l'éther éthylique dans une ampoule à décantation. L'éther recueilli est déshydraté par du chlorure de calcium anhydre, puis évaporé à l'air libre dans un cristallisoir : mais nous n'avons obtenu dans ces conditions aucun résidu. Donc absence d'essence.

Le distillat, débarrassé de toute trace d'éther par chauffage au B. M. électrique, est acidifié par l'acide sulfurique et puis redistillé, afin de concentrer les acides gras libérés dans le plus faible volume d'eau possible.

Pour caractériser ces acides, nous avons suivi la méthode indiquée par Bertrand et Agulhon.

Sur le distillat obtenu, préalablement neutralisé à la soude N/10, nous avons épuisé au moyen d'un volume d'éther et ajouté goutte à goutte en agitant, une solution de sulfate de cuivre à 2 % : l'éther obtenu n'était pas coloré en bleu, donc il n'y aurait pas eu d'acides butyrique, valérianique ou caproïque.

La solution primitive est additionnée d'un volume d'éther acétique, puis goutte à goutte, d'une solution de chlorure ferrique à 5 % : l'éther restait incolore. S'il s'était coloré en jaune, ceci serait dû à la présence d'acide propionique.

Donc, nous n'avons à rechercher que les acides formique et acétique, en notant les réactions suivantes :

A) *Acide formique :*

1) En chauffant une partie de solution avec un mélange à parties égales d'alcool et d'acide sulfurique, nous avons eu le dégagement d'une odeur de rhum, due à la formation de formiate d'éthyle.

2) Avec le nitrate d'argent, le distillat a donné un précipité blanc de formiate d'argent, noircissant à chaud avec réduction en dépôt d'argent métallique.

3) Dans 3 cm^3 du mélange d'une solution de bichromate de potassium à 0,50 % et d'acide azotique à 36° B, nous avons ajouté quelques gouttes de distillat ; à froid une coloration bleu-violet due à la formation de chrome.

Ces différentes réactions ont été positives, ce qui nous affirme la présence d'acide formique.

B) *Acide acétique :*

1) Une partie de solution est évaporée à sec. Nous avons ajouté au résidu 0,5 cm^3 d'alcool à 95° et 20 gouttes d'acide sulfurique concentré : une odeur d'éther acétique s'est produite à chaud.

2) Le résidu, laissé par une portion de distillat évaporé à siccité, est chauffé avec une même quantité d'anhydride arsénieux : nous avons perçu une odeur alliacée caractéristique due à la formation d'oxyde de cacodyle.

Ces deux réactions nous indiquent la présence d'acide acétique.

Nous pouvons conclure que la recherche des acides saturés de la série acétique $(C^4 H^2)^n O^2$, entraînables par la vapeur d'eau (c'est-à-dire jusqu'en C^{10}), ne nous a révélé que la présence des deux premiers homologues : l'acide formique et l'acide acétique. La recherche des acides supérieurs que nous avons effectuée a été négative.

CHAPITRE X

ÉTUDE DES MATIÈRES MINÉRALES

I. — *Analyse qualitative.*

10 gr. d'écorce sèche ont été soumis à la calcination jusqu'à obtention de cendre d'une couleur blanc grisâtre.

Après calcination, le poids des cendres atteint 0 gr. 3946, soit 3,946 % d'écorce sèchle.

II. — *Analyse spectrale.*

La méthodè qui consiste à observer les radiations émises par certains corps à une température très élevée, peut caractériser le spectre d'émission de ces corps à l'aide d'une observation directe dans le spectromètre comme celui de Jobin et Yvon. Sachant que ce spectromètre est composé essentiellement d'un prisme de Broca à déviation constante qui tourne dans une monture, et la rotation de ce prisme est transmise à un disque gradué en longueur d'ondes. Le rayon incident dans le collimateur et le rayon émergeant dans la lunette restent à angle droit. La mesure de la coïncidence d'une raie visée avec une raie apparente dans un repère inférieur, permet de mesurer la longueur d'onde à un millimicron près. Donc cette précision est largement suffisante pour nos déterminations.

Le spectre de ces corps est obtenu à partir de l'étincelle condensée dont le dispositif (Beaudoin) comporte un support règlable destiné à recevoir des électrodes constituées par du charbon de cornue, purifié par lavage aux acides. Les cavités de ces électrodes sont remplies avec un mélange de poudre de charbon purifié et des cendres avec l'eau distillée. Une étincelle jaillie entre les deux charbons a donné le spectre à observer dans la lunette. Nous avons fait d'abord un essai à blanc avec les électrodes vierges, afin d'obtenir le spectre propre à celles-ci, ensuite avec les électrodes chargées de cendres préparées en notant également les raies

d'étincelles. Après la défalcation des raies du charbon vierge, nous n'avons retenu que celles qui sont bien caractéristiques d'un corps avec la comparaison sur l'indication des tables (raies intenses ou raies moyennes). Il s'agit ici des spectres d'arc ou d'étincelles et la longueur d'ondes est exprimée en millicron (36) :

Fe	641 Mu	St	641 Mu	Ba	585 Mu
	566 —		553 —		583 —
	519,2 —		526 —		552 —
	430,8 —		461 —		
	428,2 —		430,6 —		
			421 —		
Ca	527 Mu	Mn	552 Mu	K	464 Mu
	447 —		542 —		447 —
	431 —		478,4 —		422 —
			476,3 —		
Mg	518 Mu	Na	589 Mu
	470,3 Mu		568,3 Mu

DOSAGE DE QUELQUES CONSTITUANTS

1) *Dosage du calcium et du magnésium.* — La méthode de MM. Lematte, Boinet et Kahane donne les meilleurs résultats pour ces dosages, mais avant tout nous avons effectué la destruction des matières organiques en introduisant dans un ballon de Kjeldahl 50 cm^3 du mélange d'acides, puis nous avons ajouté chaque fois un gramme de drogue pulvérisée, renouvelée après le chauffage lent au bain de sable, jusqu'à la quantité exacte de 5 grammes. A partir de cette désagrégation complète, la mousse noire est chauffée à feu nu jusqu'à l'apparition des vapeurs blanches de H^2SO^4 afin d'obtenir une solution parfaitement limpide.

Cette solution est concentrée par évaporation puis additionnée de deux gouttes d'une solution de 1 % d'hélianthine et d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline : il est formé un précipité. Pour le dissoudre, nous avons versé 2 cm^3 d'une solution saturée et chaude de NH^4 Cl, la quantité nécessaire d'une solution saturée de citrate d'ammoniaque, 2 cm^3 d'une solution saturée et bouillante d'acide oxalique (addition de deux gouttes d'HCl conc. pour virer l'hélianthine), NH^4OH pour neutraliser, et enfin 2 cm^3 d'oxalate d'ammoniaque. Nous avons laissé déposer pendant quatre heures seulement ; le précipité est filtré et lavé avec de l'eau froide

jusqu'à ce qu'une goutte de lavage ne décolore plus la solution étendue de Mn O^4K. Le filtrat est réservé pour dosage de Mg et sur le filtre, le précipité traité goutte à goutte par une solution d'acide sulfurique à 6 %. La solution et l'eau de lavage sont recueillies dans un bécher que nous avons mis dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau à 60° ; nous avons effectué un titrage avec une micro-burette contenant une solution de Mn O^4K à 0,16 gr. pour 1,000 jusqu'à coloration rose pendant trente secondes (a).

D'autre part, nous avons réservé le filtrat précédent dont la solution est privée de Ca et ramenée à un volume de 15 cm^3. La solution est saturée avec la soude en présence de phénolphtaléine, puis acidulée par quatre gouttes d'HCl, et ajouté 0,50 gr. de phosphate de soude A l'ébullition pendant quelques minutes, nous avons ajouté 10 cm^3 d'NH^4 OH. Après deux à trois heures, nous avons recueilli le précipité sur un filtre pondéral et lavé avec l'eau ammoniacale jusqu'à ce que l'eau de lavage ne laisse plus aucun résidu sur une lame de verre. Alors nous avons calciné ce précipité et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie (b).

En résumé de ces deux dosages, nous avons obtenu :

a) Mn O^4K à 0,16 % écoulé : 17,1

soit $17,1 \times 0,00014 \times 20 = 0,04388$ gr. de *Cao* pour 100 gr. de drogue ;

b) Poids de pyro-phosphate de Mg 0,00122

soit $0,00122 \times 0,000218 \times 20 = 0,0000536$ gr. de *Mg* pour 100 gr. de drogue.

2) *Dosage du manganèse et du fer.* — Nous nous sommes inspiré de la méthode de BERTRAND dont le principe consiste à transformer les minéraux en sels et à comparer l'intensité de la coloration obtenue avec une gamme de solutions étalons, mais contrairement aux dosages précédents nous avons détruit cette fois-ci les matières organiques au rouge sombre à l'aide de la calcination.

Nous avons mis 20 gr. de drogue à calciner, repris les cendres par 50 cm^3 d'acide chlorhydrique, partagé la solution obtenue en deux parties égales. Dans 25 cm^3, nous avons opéré le dosage du manganèse (la seconde partie étant réservée à celui du fer).

La solution traitée de nouveau par l'acide sulfurique et de l'acide nitrique est évaporée à sec pour enlever complètement le chlore : tout le manganèse est passé à l'état de sel soluble. Ce sel ainsi obtenu est dissous dans 5 cm^3 d'acide azotique (36° B) étendu au 1/4 ; par oxydation, le manganèse est transformé en permanganate au moyen de 0,2 gr. de persulfate de potassium en présence de quelques gouttes d'azotate d'argent 1/10. Nous avons complété la solution par Az O^3H jusqu'à

10 cm³ et porté le tout à chauffer doucement, puis l'ébulition pour décomposer tout le persulfate et éliminer tout l'oxygène formé. Nous avons dosé ce permanganate à l'aide de la colorimétrie par la comparaison avec des solutions contenant le sulfate de manganèse à 0,001 % et à 0,001 % (C).

Les 25 cm³ de solution réservés précédemment sont mis à oxyder en présence d'Az O^3H et d'acide sulfurique, puis dosés colorimétriquement sous forme de sulfocyanure ferrique rouge par comparaison avec une solution de sulfate ferrique anhydre à 0,271 % : 1 cm³ de celle-ci contient 1 mg de Fe.

Nous avons mélangé 1 cm³ de solution ferrique préparée avec 1 cm³ de solution de sulfocyanure de K à 1/10 et complété à 100 cm³ avec l'eau distillée : ceci constitue la solution type prête à être mise au colorimètre. D'autre part, nous avons pris 10 cm³ de la solution à doser en ajoutant également 10 cm³ SCNK à 1/10 et que nous avons complété jusqu'à 100 cm³ avec l'eau distillée. Nous avons comparé les deux solutions au colorimètre de Dubosq en dosant par le changement d'épaisseur (D).

En somme les résultats obtenus sont la moyenne des deux dosages en appliquant la formule suivante :

$$C = C' = \frac{Hl}{H}$$

$$(C) = 0{,}0001 \times \frac{18{,}9}{9} = 0{,}00021$$

$$= 0{,}0021 \text{ gr. } Mn \text{ pour } 100 \text{ gr. de drogue.}$$

$$(D) = 0{,}1 \times \frac{13{,}3}{9} \times 250 = 0{,}332 \text{ de Fer pour } 100 \text{ gr. de drogue.}$$

CONCLUSIONS

Au cours de notre travail sur le *Salix Safsaf* nous avons rappelé dans la partie historique qu'il était l'arbre sacré à l'époque pharaonique et jusqu'à ces jours il pousse en abondance dans la vallée du Nil.

Dans la partie botanique nous avons parlé de la morphologie de cet arbre. Il nous reste à préciser que le fait pour la fleur mâle d'avoir huit étamines est très caractéristique.

Dans la partie chimique nous avons trouvé et extrait le principe actif en quantités remarquables.

Nous allons résumer notre résultat dans le tableau suivant :

I. — Le Safsaf est privé de ferments.

II. — Les alcaloïdes n'existent pas non plus.

III. — Les glucosides existent bien et donnent un indice de réduction ou enzymatique égal à 322 qui indique la présence de la *Salicine* avec un pourcentage de 2,26 pour celle-ci.

Par rapport à d'autres variétés (*S. Pentandra* contient 0,8 %, *Salix Purpurea* 2 %, *Salix Cassia* 0,8 %, *Salix Alba,* 6 à 7 %) est le deuxième dans l'ordre et comme *Salix Alba* ne pousse pas en Egypte, on peut constater que notre variété présente une grande valeur au point de vue pharmaceutique et thérapeutique.

IV. — Etude des glucides. Recherche des sucres. — Nous pouvons conclure à l'existence de sucres suivants :

glucose
saccharose
galactose
mannose
hexose

Analyse quantitative de sucres réducteurs (exprimés en glucose = 5,15 %.

Polysaccharides (exprimés en saccharose) = 2,66 %.

V. — L'amidon en pourcentage 6,64 %.

VI. — Nous avons conclu à la présence de tanins pyrogalliques au pourcentage de 2,5.

VII. — Etude des Protides, 25,325 gr. % environ de matières protéiques totales.

VIII. — Etude des acides organiques :

Acide oxalique, citrique et malique.

Acides organiques volatiles :

Acide formique et acétique.

La recherche des acides supérieurs est négative.

IX. — Matières minérales : Présence de :

Strontum
Baryum
Potassium
Sodium
Fer = 0,332 gr. %.
Manganèse = 0,0021 gr. %.
Calcium = 0,0438 gr. %.
Magnésium 0,0000536 gr. %

BIBLIOGRAPHIE

1) *Flore Pharaonique,* 1887, Victor Soret.
2) Wattiez et Sternon, *Eléments de Chimie Végétale,* 1935, p. 613.
3) Bourquelot, *Journal de Pharmacie et Chimie,* 1901, t. XIV, p. 480 et 1910, t. II, p. 241.
4) *Journal de Pharmacie et Chimie,* 1911, p. 7, 3, 145.
5) Colin, H. et Belval, H., *Bull. Sec. Chim. Bio.,* L. 1922, 4, 165.
6) M. H. Sulyn, *Thèse Doctorat,* Univ. Paris, 1932.
7) Rabaté, *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris,* 1934.
8) G. Bertrand et Thomas, *Manipulations de Chimie Biologique,* Paris, 1918, p. 1949.
9) Dorvaux, 1928, p. 1280.
11) Dissert-Dorat, 1875.
12) *Pharm. Zentr.,* 1831, p. 643.
13) *Pharm. Zentr.,* 1836, p. 428.
14) *Pharm. Zentr.,* 1833, p. 232.
16) Crolas et Moreau, *Précis de Pharmacie Chimique,* p. ; Lebeau et Courtois, p. .
17) *Biol. Biochemisches Zentrallblatt,* t. I, p. 64.
18) Rosenthaler, *Der Nachweisorganischer Verbindungen,* Stuttgart, 1923.
19) Neumann, *Biochem. Zeitschr.,* 1906, t. I, p. 483.
20) Denijès, *Précis de Chimie Analytique, Paris,* 1913, p. 453.
21) Tollen, *Annales de Chimie,* t. CCXXVII, p. 223.
22) Votocaek et Vondracek, *Berg. d. Chem. Gesellschaft,* 1904, t. XXX, p. 3854.
23) A. Gauthier, *Cours de Chimie,* t. II, p. 521, 1887.
24) Remetzer, *Ber D. Bot. Gesellschaft,* t. VII, p. 585.
25) Proust, « Le Principe tannant », *Annales de Chimie,* t. XXI, p. 225.
26. Gilson, *Arch. Int. Pharm. et Thérap.,* 1905, t. XIX, p. 256.
27) Sisley, *Bull. Scienc. Ch.* (3), 1893, t. IX, p. 765.
28) Bertrand et Mallive, *Bull. Soc. Chim. Strasbourg,* 1938.
29) Zidhom, *Contribution à l'Etude botanique et chimique du griét du Néflier,* thèse doctorat en pharmacie 1939.
30) Lin, *Thèse Doctorat en Pharmacie de Strasbourg,* 1936.
31) Victor Loret, *Flore Pharaonique,* 1887.
32) Droggendorf, *Die Quantitative und Quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenheilen* (Gottingen, 1882).
33) Proust, « Le Principe tannant », *Annales de Chimie,* t. XXV, p. 225.
34) Hesse, *Ann. Chimie et Pharm.,* C. 1 X, p. 343.
35) Goris, *Localisation et Rôle des Alcaloïdes et des Glucocides chez les Végétaux,* p. 361.
36) Dunod, *Memento du Chimiste,* I. Partie scientifique, p. 327.
37) Souberran et Regnault, *Traité de Pharmacie,* p. 580.
38) Bochrat F. Khalil, *Thèse doc. en Pharmacie Strasbourg,* 1940.
39) Hesse, *Etude botanique, chimique et pharmacodynamique du Toddalia Acubata.* Thèse doctorat Pharmacie, Strasbourg, 1930.
40) Ikladaus, *Contribution à l'Etude botanique et chimique de la Corme.* Thèse doct. Pharm. Strasbourg, 1939.
41) F. Jadin et Astruc, *Journal Pharm. et Chim.,* 1912, t. V, p. 237; t. VI, p. 529.

INDEX

	PAGES
INTRODUCTION	9
PREMIÈRE PARTIE : DISTRIBUTION GÉOGRAPHIQUE ET HISTORIQUE	12
DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE BOTANIQUE	13
TROISIÈME PARTIE : ÉTUDE CHIMIQUE :	
Chapitre Premier	16
— II	19
— III	21
— IV	25
— V	27
— VI	29
— VII	33
— VIII	36
— IX	41
— X	46
CONCLUSIONS	50
BIBLIOGRAPHIE	52

Vu, Clermont-Ferrand, le 2 juin 1940

Le Président du Jury :

CH. LAPP.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 2 juin 1940

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :

CH. LAPP.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 4 juin 1940

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université

Pour le Recteur,

Le Vice-Président du Conseil de l'Université :

A. DANJON.

PAUL VALLIER, IMP. CLERMONT-FD-PARIS